

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

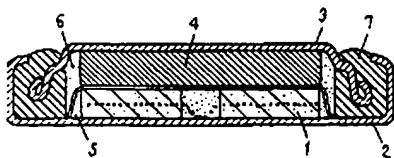
02098861 **Image available**
NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

PUB. NO.: 62-015761 A]
PUBLISHED: January 24, 1987 (19870124)
INVENTOR(s): YAMAURA JUNICHI
 MATSUI TORU
 TOYOGUCHI YOSHINORI
APPLICANT(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [000582] (A Japanese Company
 or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 60-154597 [JP 85154597]
FILED: July 12, 1985 (19850712)
INTL CLASS: [4] H01M-004/62; H01M-004/02
JAPIO CLASS: 42.9 (ELECTRONICS -- Other)
JOURNAL: Section: E, Section No. 515, Vol. 11, No. 182, Pg. 144, June
 11, 1987 (19870611)

ABSTRACT

PURPOSE: To intend to improve the life time for cyclic operation of a secondary cell by constructing the said cell with a negative electrode of which active substance is made of alkali metals, a positive electrode of which conductive material is composed of a large amount of Ti metal powder and a small amount of carbon black, and nonaqueous electrolyte.

CONSTITUTION: The Cr-V oxides, the conductive material composed of a large amount of Ti metal powder and a small amount of carbon black, and the binder such as polytetrafluoroethylene resin are mixed and formed to construct the positive electrode 1. Then the said electrode 1 is accommodated in the position pole case 2 and assembled with the separator 5, the negative electrode 4 enabled to charge and discharge reversively by occlusion of lithium in such as the Pb-Sn- Cd alloy, and the electrolytic solution 6 of nonaqueous electrolyte to construct the nonaqueous electrolyte secondary cell. Therefore by using both the carbon black which contacts to the active substance to give and take electrons to and from it and the Ti powder which works as a bridge to lead out electrons, the discharge capacity can be increased and the life time for cyclic operation can be elongated.



This Page Blank (uspto)

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007060788

WPI Acc No: 1987-060785/198709

Non-aq. electrolyte secondary cell - uses positive electrode with
conductive agent contg. large amt. of titanium powder and small amt. of
carbon black NoAbstract Dwg 0/9

Patent Assignee: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD (MATU)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62015761	A	19870124	JP 85154597	A	19850712	198709 B

Priority Applications (No Type Date): JP 85154597 A 19850712

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62015761	A		3		

Title Terms: NON; AQUEOUS; ELECTROLYTIC; SECONDARY; CELL; POSITIVE;
ELECTRODE; CONDUCTING; AGENT; CONTAIN; AMOUNT; TITANIUM; POWDER; AMOUNT;
CARBON; BLACK; NOABSTRACT

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Additional): H01M-004/62

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E01B8; L03-E03

Manual Codes (EPI/S-X): X16-E01; X16-E09

This Page Blank (uspto)

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-15761

⑬ Int. Cl.⁴H 01 M 4/62
4/02

識別記号

庁内整理番号

Z-2117-5H
C-8424-5H

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 非水電解質2次電池

⑯ 特 願 昭60-154597

⑰ 出 願 昭60(1985)7月12日

⑱ 発 明 者 山 浦 純 一 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者 松 井 徹 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者 豊 口 吉 徳 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地
⑲ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

非水電解質2次電池

2. 特許請求の範囲

アルカリ金属を活性物質とする負極と、非水電解質と、正極とを備え、前記正極の導電剤が多量の金属Ti粉体と少量のカーボンブラックからなることを特徴とする非水電解質2次電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、非水電解質2次電池、とくにその正極に関するものである。

従来の技術

現在までリチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属を負極とする非水電解質2次電池としては、たとえば、二硫化チタン(TiS₂)をはじめ各種の層間化合物などを正極活性物質として用い、電解質としては、炭酸プロピレンなどの有機溶媒に過塩素酸リチウムなどを溶解した有機電解質を用いる電池の開発が活発に進められてきた。この2次電

池の特徴は、負極にリチウム等のアルカリ金属を活性物質として用いることにより、電池電圧が高く、高エネルギー密度となることである。

これまで、正極活性物質として多くの材料が提案されており、たとえば前述の二硫化チタン(TiS₂)をはじめ、セレン化ニオブ(NbSe₂)、五硫化バナジウム(V₂O₅)、酸化タングステン(WO₃)、酸化モリブデン(MoO₃)、バナジウム酸銅(Cu₂V₂O₇)、Cr₂O₃、V₂O₅、Cr-V酸化物などが可能性の高い正極活性物質材料として検討されてきた。一般に、この種の2次電池用の正極活性物質に要求される能力は、放電電気容量が大きく、かつ放電電圧が高い、いわゆる高エネルギー密度と、その放電平坦性と充放電回数の寿命(サイクル寿命)にある。一般に、有機電解液を用いたこの種の電池は正極の導電剤としてカーボン材料を用いており、四フッ化エチレン等の樹脂の結着剤とともに正極活性物質と混合し、正極を形成している。カーボン材料のうち特にカーボンブラックは大きな表面積を持ち、活性物質との接触性が良く集電性が高

いたため広く用いられた。

非水電解質電池系で市販されている電池の代表的なものはフッ化炭素リチウム ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$) 電池や二酸化マンガンリチウム (MnO_2/Li) 電池であるが、これらの電池には、正極の導電剤として、カーボンブラックが最適なものとして用いられている。しかし、この電池はいわゆる1次電池であって、本発明の2次電池とは、その技術内容も異ってくる。Li電池は放電によって、正極活物質とLiを反応させて電気エネルギーを得るものであり、放電によって正極活物質はLiとの化合物を作る。1次電池ではこの放電だけで、その電池の役目は終るが、2次電池では放電によって生成した正極活物質とLiの化合物から、充電によってLiを放出しなければならない。そこで正極活物質には、Liの出し入れが容易と考えられる、Liとの層間化合物を作る材料等が有用とされている。1次、2次の区別なく、一般に放電では、正極活物質にはLiが入ってくるので正極は膨張し、その体積は増加する。そして導電剤には活物

質に対する接触性が良くなり、正極の膨張に対してもその集電性を保持するものが望まれ、1次電池におけるカーボンブラックはその点ですぐれた導電剤である。

発明が解決しようとする問題点

本発明の2次電池は、放電による正極の膨張だけでなく、充電時における正極の体積変化(正極活物質の収縮による変化)や、サイクルのくり返しにおける連続的な体積変化があっても、その集電性を保持することが望まれる。

ところが、1次電池と同様にカーボンブラックを導電剤として用いて2次電池を構成し充放電サイクルをくり返すと、サイクルに伴う容量劣化が生じた。そしてこの劣化の原因を検討したところ、体積の変化に伴う集電効率の劣化に負うところが大きいことがわかった。そこで集電効率を上げるために正極中の活物質量に対するカーボンブラックの量を相対的に増加させるとサイクル性が向上した。しかし、カーボンブラックは元来嵩の大きな材料であるため、正極中のカーボンブラックを

増量することはエネルギー密度を著しく低下させることになり好しくない。そこでカーボン材料のうち嵩の小さいグラファイトを導電剤として用い電池を構成したが、この場合は吸液性に問題が生じ、いわゆる正極と電解液の接触が十分に行なわれず、かえって性能を低下させることになった。

従って、嵩は大きい、カーボンブラックを導電剤として用いることは不可避な要素であり、このカーボンブラックをなるべく少なく用いてかつ集電効率を向上させることが、特に非水電解質2次電池においては、重要な課題であるといえる。

問題点を解決するための手段

本発明は正極の導電剤に多量の金属Ti粉末と少量のカーボンブラックとを用いるものである。

作用

導電材には、その集電にあたり2つの役目がある。ひとつは活物質と接触し電子のやりとりを行なうことであり、他のひとつはその電子を外部へ導くことである。従って導電剤粒子は活物質粒子と十分に接触しており、かつ導電剤粒子同士も十

分に接触していることが必要である。これまでのカーボンブラックを使った正極は、導電剤と活物質間の接触ならびに導電剤同士の接触は十分であり、それゆえにリチウム1次電池などでは広く用いられてきた。しかし、非水電解質2次電池に用いると、サイクルとともに容量劣化が生じた。これは、サイクルに伴って正極活物質が膨張収縮をくり返すため、第9図のモデル図(説明の便宜上結着剤の存在は省略する)で示すように、初め第9図中aのように粒子は互いに十分な接触を保っているが、放電による活物質の膨張によって第9図中bのようにカーボンブラックは押されて変形し、さらに充電によって活物質が収縮すると第9図中cのように粒子間にすきまが生じるためであると思われる。特にカーボンブラックのような柔らかい粒子は活物質との接触性はすぐれているが変形しやすく、膨張収縮がサイクルに伴って何回も繰り返されると、粒子間の接触確率は統計的に減少し、集電効率が低下し、サイクル劣化が生じると思われる。またカーボンブラックは金属等比べてその

比抵抗は大きく、集電効率の低下は、サイクル劣化に著しく影響するものと考えられる。このサイクル劣化を防止するためにカーボンブラックの添加量を著しく増加させて集電効率を向上させる手段もあるが、電池という限られた体積を要求されるものにおいては、正極そのものの量を大きくしてしまい、容量を著しく下げる結果となり、実用的ではない。ところが、本発明の正極を用いると高容量を維持できるばかりでなく、サイクル性もすぐれていた。これはカーボンブラックとともに金属Ti粉体を導電剤として用いているため、第8図のモデル図で示すように、初めの状態(第8図中a)が、第8図中bのように膨張し、さらに第8図中cのように収縮しても、Ti粒子は変形せず、カーボンブラックや活物質の電気的接触を助けるためと考えられる。そのため粒子間の接触確率はカーボンブラックのみを導電剤にした場合より高くなり、サイクル劣化しにくくなったと思われる。つまり、活物質と接触して電子のやり取りを行なうに適した柔い粒子のカーボンブラック

と、その電子を外部へ導くための導体となる硬く比抵抗の小さいTi粉体を導電剤として併用することが、非水電解質二次電池の正極には適していることになる。またTi粉体以外の比抵抗の小さい硬い粉体も他に考えられるが、正極の電位領域で安定なものは数少なく、コスト的にはTiまたはグラファイトが適している。しかし、グラファイトは、Tiに比べて電子伝導性は低く、サイクル性はやはりTi粉体の方がすぐれていた。

従って、充放電を行なえる非水電解質二次電池ということになると、カーボンブラックとTi粉体の組み合わせが最も適していると思われる。また、検討の結果、Ti粉体はカーボンブラックよりも多量必要であることもわかり、望しくはカーボンブラックに対して3倍重量以上であることが好しかった。つまり導電剤に多量(含まれる重量比の大きいこと)のTi粉体と少量(含まれる重量比の小さいこと)のカーボンブラックとを用いると容量的にもサイクル性にもすぐれた電池正極が実現できたわけである。

以下、詳しくは実施例で述べる。

実施例

以下、本発明の実施例について説明する。

本発明の正極の効果を実証するために、正極活物質としてすぐれた材料である $\text{Co}-\text{V}$ 酸化物を用いてボタン型電池を構成し比較検討した。ボタン型電池における正極は $\text{Co}-\text{V}$ 酸化物と導電剤とポリ4フッ化エチレン樹脂の結着剤を混合し、Tiエクスパンドメタルとともに圧延成形した円板状のもので第1図のように円板の中央部分のTiエクスパンドメタルを露出させ、ボタン型電池の正極ケースにその部分をスポット溶接することによって集電するものである。第2図はその正極を備えたボタン型電池の縦断面図であり、上記正極1は電池の正極ケース2にスポット溶接してあり、負極は封口板3の内側にスポット溶接で固定した $\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Cd}$ 合金にリチウムを十分吸蔵させた可逆的に充放電できる合金極4であり、ポリプロピレン製セパレータ5と、1モル/lの過塩素酸リチウム(LiClO_4)を溶解したプロピレンカーボ

ネイト(PC)の電解液6とともにポリプロピレン製のガスケット7を介して密封し、完成電池としたものである。

試験方法は、このボタン型電池を用いて実用電池を想定した充放電試験を行なうものである。試験条件は、20mA定電流(正極の単位体積当たりの電流密度10A/cm³に相当)で行ない、放電は電池電圧が2.0Vに達するまで充電は電池電圧が3.7Vに達するまで行なうもので、その電圧範囲(3.7V-2.0V)内で充放電をくり返した。

まず、本発明の正極の効果を立証するために、カーボンブラックのみで構成した正極と、Ti粉体とカーボンブラックを併用した正極において組成比を変えたものをいくつか準備した。また、正極はボタン型電池に適用するため、その体積は限定され、本実施例では0.12ccの極板にそろえた。つまり、正極の充填容量は正極の組成比によって変わり、実際の電池の充放電容量もこれによって変わることになる。表1は本実施例で比較検討した正極の組成の一覧表で表1中のA群は、

カーボンブラックの量を調整した正極、表1中のB群はTi粉体とカーボンブラックを併用した正極であり、本実施例で用いたTi粉体は約100メッシュの粒子径のものとした。また、ポリ4フエチレンからなる結着剤の量は充放電に耐えうる極板強度を予め検討し、その必要量を決めた。また表1中の極板0.1200中の活物質重量は高の大きいカーボンブラックの量で大きく左右されるが、高の小さいTi粉体の量ではあまり影響を受けなかった。表1で示した組成で所定のボタン型電池を構成し、それぞれの電池について上記条件で充放電試験を行ない、電池の放電容量とサイクル性を検討した。

(以下余白)

表1

正極	活物質重量100gに対するカーボンブラックの重量(%)	活物質重量100gに対するTi粉体の重量(%)	活物質重量100gに対する結着剤の必要重量(%)	極板0.1200中の活物質重量(%)
A-1	1	0	2	0.221
A-2	3	0	3	0.208
A-3	5	0	5	0.189
A-4	7	0	8	0.175
A-6	10	0	12	0.163
A-8	20	0	25	0.146
B-1	1	1	2	0.220
B-2	1	2	2	0.220
B-3	1	3	2	0.220
B-4	1	10	2	0.219
B-5	3	1	3	0.208

B-6	3	3	3	0.204
B-7	3	5	3	0.204
B-8	3	10	3	0.204
B-9	3	15	4	0.203
B-10	5	2	5	0.189
B-11	5	5	5	0.189
B-12	5	10	5	0.189
B-13	5	15	5	0.188
B-14	5	30	5	0.187
B-15	7	10	8	0.175
B-16	7	40	9	0.174
B-17	10	10	12	0.163
B-18	10	50	14	0.162
B-19	20	20	25	0.145
B-20	20	90	30	0.144

ただし、本検討は正極の特性比較を行なう目的であるので、負極側の充満容量を過剰にして、負極の影響をさけるように考慮した。

第7図は、A群の電池の100サイクル目までの放電容量変化を示した放電容量-サイクル特性図である。ただし、100サイクルまで到達する前に放電容量が1サイクル目の放電容量の70%に達した場合(容量劣化率30%を超えた場合)は、実用電池にはなり難いと判断してその時点で試験を終了することにした。

第7図をみてわかるようにカーボンブラックの量が増加するにつれて、サイクル劣化の傾きが小さくなっている。しかし、それと同時に放電電気容量も小さくなっている。従って放電容量に関しては、活物質の充満量の差が現われてきており、サイクル性に関しては、集電効率の差が現われてきているとみなせる。そこで本発明のTi粉体とカーボンブラックを併用した電池(B群)についても同様に、サイクルと放電容量の関係を求めたところ、カーボンブラック量の少ない電池に比べ

て、特に T1 粉体混入の効果が顕著であることがわかった。第3図はカーボンブラックの量が活物質に対して1/2の場合(A-1ならびにB-1~B-4)における100サイクル目までの放電容量サイクル特性図で、同様に第4図はA-2、B-5~B-9、第5図はA-3、B-10~B-14、第6図はA-4~A-6、B-15~B-20の放電容量サイクル特性図である。第3図をみてわかるように、A-1は元来カーボンブラックが少なすぎるためサイクル性が悪く、それにT1粉体を加えると、サイクル性は向上するが、満足のいくものではなかった。ただ、T1粉体をカーボンブラックに対して3倍重量以上加えるとサイクル性の急激な向上がみられ、それを10倍重量にしても、3倍重量の場合と変わらないという興味ある結果となっている。次に、第4図をみると、やはり、T1粉体をカーボンブラックに対して3倍重量加えたあたりからサイクル性の急な向上がみられ、それ以上増しても変わらなかった。そして、カーボンブラックも第3図のもの比べて多

く入っており、特にT1粉体とカーボンブラックに対して3倍重量以上入っているB-8、B-9などは、放電容量も大きく、サイクル性についてもすぐれた特性を示した。次に第5図と第6図であるが、カーボンブラック量が増加してくると、放電容量は小さくなるという欠点はあるが、元来サイクル特性はすぐれており、そのためにT1粉体を相当多量に加えても、大きなサイクル性の向上は期待できなかった。

従って、T1粉体を混入した正極は、カーボンブラック量の少ない特に高容量充填の電池に有効であること、そして、その組成比はカーボンブラック量に対してT1粉体を多量とし、望しくは3倍重量以上であることが好しいことがわかった。

発明の効果

本発明により、放電電気容量を大きく、かつサイクル寿命を長くすることができ、アルカリ金属、特にリチウムを負極とするすぐれた高エネルギー密度の非水電解質二次電池を提供できる。

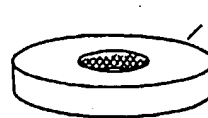
4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における電池の正極を示す図、第2図は同正極を用いた電池の断面図、第3図、第4図、第5図、第6図、第7図は本発明の効果を比較するための放電容量-サイクル特性図、第8図、第9図は本発明の効果を説明するために正極中の粒子の状態をモデル的に表現した図である。

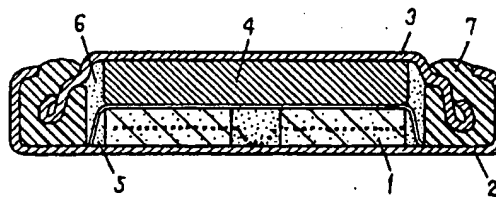
1……正極、4……負極。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか1名

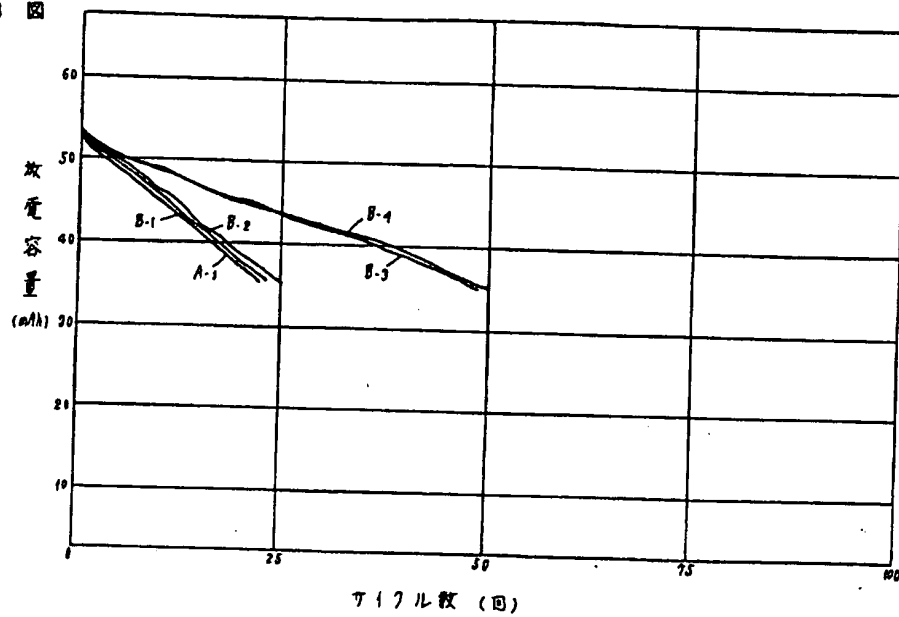
第 1 図



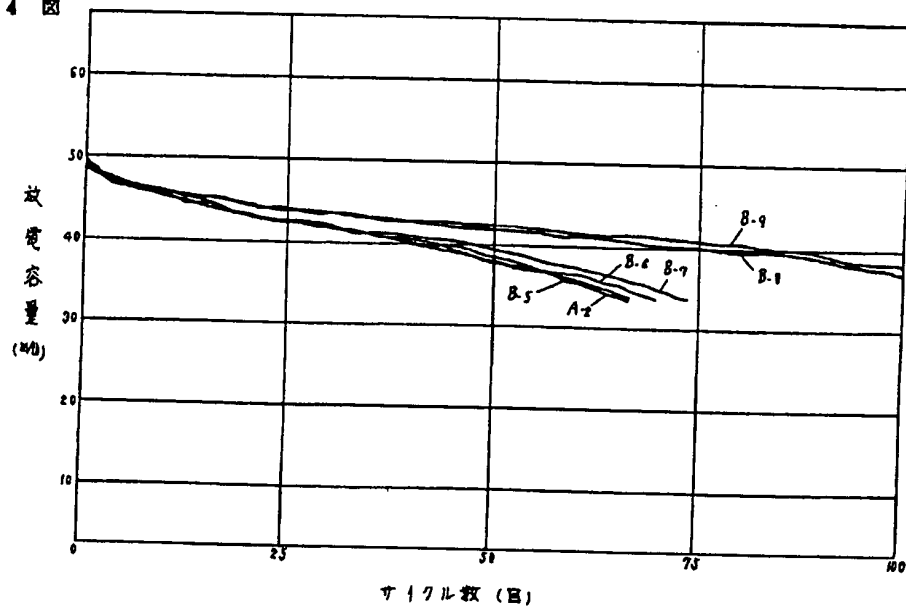
第 2 図



第 3 図

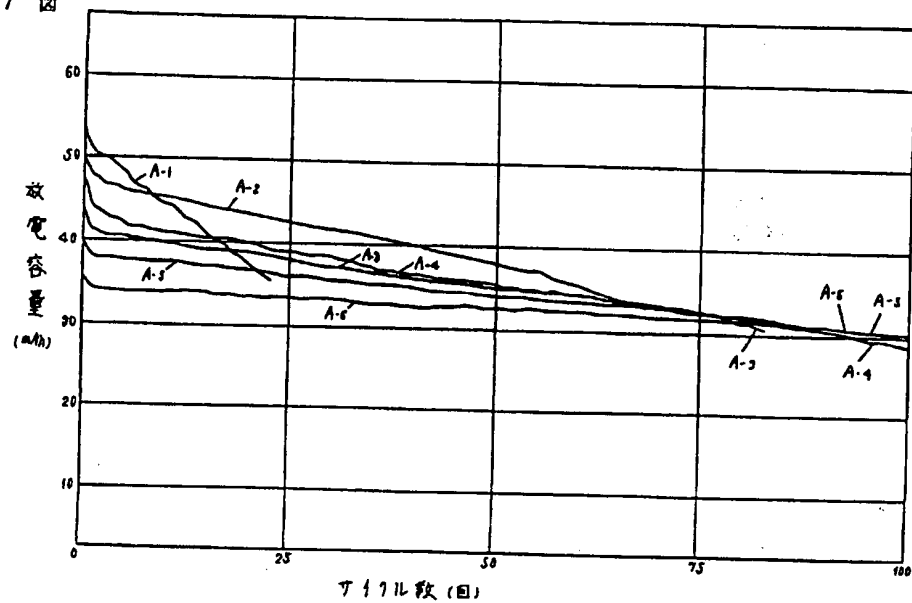


第 4 図

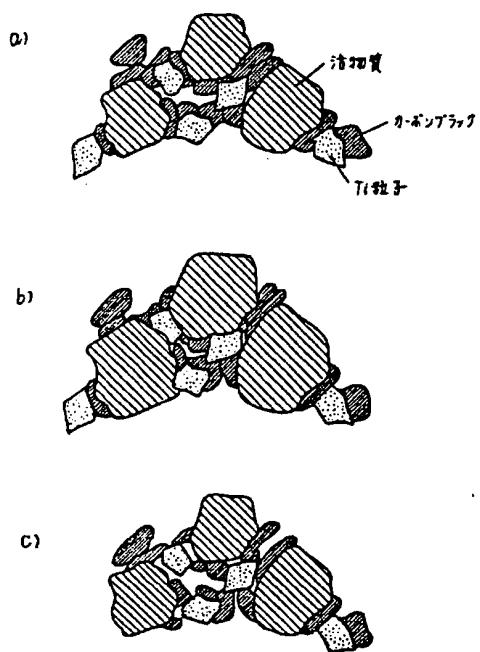


サイクル数 (Cycles)	A-3 (Ah)	B-12 (Ah)	B-14 (Ah)	B-11 (Ah)	B-10 (Ah)
0	45	45	45	45	45
25	42	41	41	41	41
50	38	37	37	36	35
75	35	34	34	33	32
100	32	31	31	30	29

第 7 図



第 8 図



第 9 図

